

5

PROCEDE DE REVETEMENT D'UNE SURFACE METALLIQUE PAR UNE  
COUCHE ULTRAFINE

10 Objet de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à l'amélioration du procédé décrit dans la demande de brevet internationale WO-A-03/048403 grâce à l'utilisation d'additifs chimiques influençant la réaction de dépôt d'une  
15 couche ultrafine de nanoparticules d'oxyde. L'ajout de tels composés permet d'obtenir des couches d'épaisseur encore plus faible que dans la demande de brevet précitée, c'est-à-dire d'épaisseur typiquement inférieure à 100 nm.

20 Arrière-plan technologique et état de la technique

[0002] Le procédé décrit dans la demande WO-A-03/048403 A1 s'inscrit dans un projet global de réduction des coûts de production des bandes métalliques pré-peintes. Dans ce cadre, les sidérurgistes souhaitent intégrer le  
25 procédé de laquage en fin de ligne de galvanisation.

[0003] La principale difficulté pour parvenir à ce résultat a été de trouver un traitement de conversion de la bande suffisamment rapide pour être placé entre la galvanisation et le traitement de peinture. Le procédé  
30 précité a aussi été pensé comme une alternative aux traitements à base de chromates.

[0004] Basé sur l'utilisation de la chaleur résiduelle de la bande après galvanisation et essorage, ce procédé ne demande aucun apport énergétique extérieur pour  
35 fonctionner.

[0005] Côté installation, ce dernier est de préférence réalisé dans le brin descendant qui suit le bain de zinc. D'un point de vue pratique, il peut être installé à la place de la cuve d'eau déminéralisée qui finalise le refroidissement par jets à brouillard d'eau. Le système compact de dépôt envisagé ici peut être un bain ou un système d'aspersion (lame d'eau, jet par spray, etc.). Ainsi, moyennant quelques modifications, l'investissement pour le nouvel équipement est limité.

10

Premier enjeu : couche ultrafine

[0006] Les couches ultrafines, typiquement inférieures à 100 nm, réalisées selon la méthode proposée ne sont envisageables que pour des solutions faiblement concentrées en particules, des températures de bande faibles ou encore les deux. La possibilité de pouvoir produire des dépôts de ce type aussi bien pour des solutions fortement concentrées en nanoparticules et/ou à haute température serait très appréciable pour une adaptation aisée en ligne du procédé.

20

[0007] De plus, cet objectif est crucial pour l'obtention d'un dépôt parfaitement adhérent au métal et pour une bonne cohésion interne de la couche d'oxyde. En effet, pour une solution faiblement concentrée, les nanoparticules en suspension sont loin les unes des autres et donc peu enclines à s'agglomérer correctement lors de l'évaporation du solvant.

25

[0008] Cependant, un problème engendré par l'utilisation de solutions moyennement et fortement concentrées est la formation de surépaisseurs localisées qui forment un réseau de "nervures", très friable à la surface du dépôt d'oxyde, comme illustré sur la figure 1. Celles-ci proviennent de la précipitation préférentielle à l'interface entre la solution et la phase vapeur engendrée

30

pendant la trempe, comme décrit schématiquement sur la figure 2. Ceci est visible à la fois sur les échantillons réalisés en bain (figure 2.a) ou par aspersion (figure 2.b) et est néfaste pour l'accrochage ultérieur d'une peinture.

5 [0009] On connaît, par le document JP-A-63 072887, un procédé de production d'une bande d'acier au trempé à chaud présentant une excellente résistance à la corrosion et une bonne résistance mécanique, tel que, avant séchage de la première couche constituée de zinc ou d'aluminium, on  
10 pulvérise à la surface de la bande une solution aqueuse contenant de la silice et/ou de l'aluminium dissous, du silicate de lithium, etc., pour former une couche d'oxyde comprenant  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Li}_2\text{SiO}$ , individuellement ou dans un mélange. Cependant, un film de chromate est formé en  
15 outre sur la couche d'oxyde pour augmenter la résistance à la corrosion et l'adhérence de la couche d'oxyde, contrairement au procédé de la demande antérieure WO-A-03/048403, qui était exempt de chrome hexavalent. Ceci montre qu'une bonne adhérence des nanoparticules est loin  
20 d'être évidente.

[0010] Le document JP-A-62 166667 divulgue un procédé de formation d'une couche d'oxyde à la surface d'une bande d'acier revêtue au trempé à chaud d'une couche de Zn ou d'alliage Zn-Al, en vue de prévenir la  
25 décoloration en gris foncé de la bande. Une solution contenant un ou plusieurs des oxydes  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrBiO}_4$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  est pulvérisée sur la bande après trempé et dont la température est  $\geq 100^\circ\text{C}$  à une concentration dans l'intervalle 1-100 mg/m<sup>2</sup>. L'eau est  
30 évaporée par la chaleur intense de la bande d'acier, avec formation du film d'oxyde. Un film de chromate est formé ensuite sur la couche d'oxyde précitée. Il est à noter que le contrôle de l'épaisseur de la couche n'est pas envisagé

ni décrit alors qu'il est crucial pour la bonne adhérence du dépôt. Il semble que la couche de chromate est là pour compenser cette lacune.

5 Second enjeu : une meilleure stabilité de la solution en fonction de la température

[0011] En plongeant dans le bain, la bande transfère sa chaleur à la solution colloïdale. Afin d'éviter une surchauffe de cette dernière et donc une dégradation du  
10 bain, il est évidemment prévu d'évacuer le trop plein d'énergie grâce à une circulation extérieure et un échangeur de chaleur. Or, malgré la présence de cette installation, on a constaté une dégradation de la solution. Il semble qu'en soit responsable l'excès de chaleur stocké  
15 à l'interface métal-solution qui provoque la précipitation de la solution.

[0012] Afin de pouvoir garantir une durée de vie du bain satisfaisante, il est indispensable de trouver une méthode pour permettre l'utilisation de la solution même  
20 jusqu'à ébullition du solvant.

Troisième enjeu : une plus grande marge de manœuvre

[0013] Il est possible d'adapter l'équipement de refroidissement précédant le bac contenant la solution  
25 colloïdale ou les rampes de sprays afin de pouvoir assurer une température d'entrée constante au cours du temps. La maîtrise de ce paramètre est nécessaire pour assurer une épaisseur constante du dépôt de nanoparticules sur le substrat.

30 [0014] Cependant, pour être concurrentiel par rapport à un traitement à bande froide placée au même endroit, outre la gestion du bain qui est commune, il serait préférable de pouvoir s'affranchir des exigences sur la précision de la température ou de les réduire. Ainsi,

afin d'être moins contraignant pour l'utilisateur, ce procédé se doit de pouvoir fonctionner avec une incertitude assez élevée sur la valeur de la température.

[0015] Un autre inconvénient d'un traitement dit "dépôt-trempe" comme celui-ci par rapport à un procédé à froid est qu'il est, en plus d'être influencé par un changement de température du substrat, sensible à une variation d'épaisseur de la bande. En effet, à température donnée, pour un matériau donné, la quantité d'énergie thermique emmagasinée est fonction du volume du corps, donc de l'épaisseur dans le cas d'un produit plat. Or, sur une ligne de galvanisation, on peut traiter des bandes d'acier d'épaisseurs différentes.

#### 15 Buts de l'invention

[0016] La présente invention vise à fournir un procédé pour recouvrir un métal d'un film d'oxyde protecteur ultrafin, de préférence de silicium, titane, zirconium, cérium, yttrium ou antimoine.

20 [0017] Un but complémentaire de l'invention est de permettre une souplesse maximum du procédé par rapport à la température d'entrée de la bande dans le bain.

[0018] Un autre but de l'invention est de garantir une reproductibilité du dépôt en terme d'épaisseur à faible ou fort poids de couche.

25 [0019] Un autre but de l'invention est de garantir une durée de vie de la solution conforme aux exigences du métallurgiste.

#### 30 Principaux éléments caractéristiques de l'invention

[0020] Un premier objet de la présente invention concerne un procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement comme une bande métallique en acier, le

revêtement formé étant un film ultrafin d'épaisseur comprise entre 10 à 100 nm, déposé sur le substrat :

- à partir d'une solution contenant des nanoparticules d'oxydes,
- 5 - dans des conditions de pH contrôlé,
- ledit substrat étant à une température supérieure à 120°C,
- la durée totale du dépôt étant inférieure à 5 secondes, et de préférence inférieure à 1 seconde,
- 10 caractérisé en ce qu'au moins un additif chimique, appelé affineur, est incorporé dans ladite solution, ledit affineur ayant, mutatis mutandis, un effet antagoniste par rapport à la formation dudit revêtement.

[0021] Dans le cadre de l'invention, le substrat à  
15 revêtir est soit un métal nu, de préférence l'acier, l'acier inoxydable (ou inox), l'aluminium, le zinc ou le cuivre, soit un premier métal revêtu d'un second métal, de préférence une bande d'acier recouverte d'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou d'un alliage d'au moins deux  
20 de ces métaux.

[0022] Les nanoparticules comprennent des oxydes, de préférence  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , ou des mélanges de ces oxydes, sont hydrophiles et/ou hydrophobes, ont une taille comprise entre 1 et 100 nm et  
25 se trouvent dans la solution à une teneur comprise entre 0,1 et 10 %, et de préférence entre 0,1 et 1%.

[0023] La concentration en affineur est comprise entre 1 et 20 g par litre (g/L) de solution, de préférence entre 5 et 10 g/L.

30 [0024] Plus particulièrement, l'affineur utilisé pour un dépôt de nanoparticules de silice est sélectionné dans le groupe de composés constitué par le catéchol et ses dérivés, les acides fluorhydrique et borique, les borates,

les carbonates et hydrogénocarbonates de sodium et de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les amines solubles dans l'eau. L'affineur utilisé pour un dépôt de nanoparticules d'oxyde stanneux ou stannique est  
5 sélectionné dans le groupe de composés constitué par les borates, les carbonates et hydrogénocarbonates de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les amines solubles dans l'eau. L'affineur utilisé pour un dépôt de nanoparticules d'oxydes de cérium et zirconium est  
10 sélectionné dans le groupe de composés constitué par les acides fluorhydrique, borique et carboxyliques, et de préférence les acides formique, acétique, ascorbique et citrique.

[0025] Toujours selon l'invention, le pH de la  
15 solution est adapté de façon à permettre le décapage d'oxydes superficiels sur le substrat métallique lors de son contact avec la solution, à conférer aux particules une charge électrique maximale pour éviter tout agglomérat dans la solution et à rendre les particules les plus réactives  
20 possible sans déstabiliser la solution.

[0026] En particulier, le pH des solutions à base de nanoparticules de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ou  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  est basique et de préférence compris entre 9 et 13. Le pH des solutions à base de nanoparticules de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  est  
25 acide et de préférence compris entre 1 et 5.

[0027] Avantagement, le pH des solutions à base de mélange de nanoparticules est adapté pour que la solution soit stable dans le temps. De préférence, dans le cas d'une couche superficielle du substrat contenant une  
30 composante de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH est choisi soit basique, soit acide.

[0028] Selon une première modalité d'application préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par immersion

de durée contrôlée du substrat dans un bac de trempe contenant la solution.

[0029] Selon une deuxième modalité d'application préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par  
5 projection de la solution sur le substrat au moyen d'un gicleur, c'est-à-dire un dispositif, assisté ou non, à gaz sous pression, qui projette des gouttelettes de la solution.

[0030] Selon une troisième modalité d'application  
10 préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par dépôt de la solution sur le substrat au moyen d'un rouleau.

[0031] Avantageusement, la solution qui vient en contact avec la bande est maintenue à une température inférieure à 100°C et de préférence inférieure à 80°C.

15 [0032] Avantageusement encore, la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 125°C et inférieure à 250°C.

[0033] Lorsque le substrat possède déjà un revêtement métallique avant le traitement, la température  
20 du substrat au début du dépôt est avantageusement supérieure à 125°C et inférieure de 30 à 100°C à la température de fusion du métal de revêtement.

[0034] Lorsque le substrat possède un revêtement métallique effectué par trempage, comme par galvanisation  
25 au trempé, le dépôt est avantageusement effectué juste après le dépôt du revêtement métallique, avant que le substrat ne refroidisse.

[0035] De préférence, dans le cas d'un substrat sujet à une oxydation trop importante pour que celle-ci  
30 soit éliminée pendant le dépôt, on protège le substrat de contacts importants avec l'air grâce à un gaz neutre comme l'azote (N<sub>2</sub>) ou l'argon.

[0036] De préférence encore, le dépôt est limité dans le temps en faisant varier la hauteur d'immersion dans le



cas d'un dépôt dans une solution ou la longueur arrosée dans le cas d'une projection de la solution par des gicleurs.

[0037] Toujours selon l'invention, la solution est  
5 une solution aqueuse ou comprend tout autre solvant capable de disperser efficacement lesdites nanoparticules.

[0038] On ajoute avantageusement à la solution de nanoparticules des agents pour l'amélioration de la résistance à la corrosion et/ou l'adhérence avec le  
10 substrat ou la peinture, et/ou pour favoriser le glissement lors du formage.

[0039] On peut prévoir dans le procédé de l'invention que le substrat revêtu peut être rincé après post-traitement au moyen d'eau ou d'une solution à base de  
15 silanes organiques ou d'acide carboxylique contenant une fonction susceptible de former une liaison forte avec l'organique.

[0040] De préférence, le procédé de l'invention comprend des moyens :  
20 - de mesure et de régulation du pH en continu,  
- pour assurer le renouvellement de la solution et l'élimination des produits excédentaires de la réaction,  
- pour assurer le mélange homogène du bain, en vue d'éviter des turbulences à sa surface.

25 [0041] Selon une modalité d'exécution avantageuse, on contrôle la température de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le bain, la concentration en nanoparticules dans le bain et le pH du bain. De même, le cas échéant, on contrôle avantageusement la température de  
30 la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution projetée, le débit de projection et le pH.

[0042] Un deuxième objet de la présente invention concerne une installation pour le revêtement d'une bande d'acier, comprenant un dispositif pour l'obtention d'une deuxième couche de revêtement sur une première couche de revêtement obtenue par trempage à chaud ou par projection de jets, par mise en œuvre du procédé décrit ci-dessus, caractérisée en ce que ladite installation est située après des éléments assurant les opérations d'essorage et de solidification de la première couche de revêtement, ladite deuxième couche de revêtement étant réalisée dans cette installation à une température inférieure d'au moins 100°C à la température de solidification de la première couche de revêtement.

[0043] Un troisième aspect de la présente invention concerne un produit métallurgique plat ou long, de préférence bande, fil, profilé ou tube, revêtu d'une couche protectrice ultrafine au moyen du procédé décrit ci-dessus, caractérisé en ce que ladite couche protectrice comprend des nanoparticules d'oxyde ou de mélange de ces oxydes, de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  et présente une épaisseur inférieure à 100 nm.

[0044] Avantageusement, l'invention se rapporte à un produit métallurgique de type bande revêtue comme il a été décrit, dont l'épaisseur, éventuellement celle de départ avant réalisation d'un profilé ou un tube, est comprise entre 0,15 et 5 mm.

#### Brève description des figures

[0045] La figure 1, déjà mentionnée, représente un cliché de microscopie électronique à balayage d'une surface traitée selon l'invention, une couche de  $\text{SiO}_2$  étant déposée avec une concentration de 2% en masse.

[0046] Les figures 2.a et 2.b, déjà mentionnées, représentent schématiquement les zones de précipitation

potentielles lors de la mise en œuvre du procédé de l'invention, respectivement en bain (a) ou par spray (b).

[0047] La figure 3 représente graphiquement l'évolution, mesurée par XPS, de l'épaisseur du revêtement  
5 de silice sur acier galvanisé mis en œuvre selon la présente invention, en fonction de la température. Le revêtement est obtenu par trempage dans une solution à 2 % en  $\text{SiO}_2$ , avec et sans influence d'un affineur, en l'espèce le borate de sodium (5g/L),

10

#### Description d'une forme d'exécution préférée de l'invention

[0048] L'innovation apportée dans le cadre de la présente invention repose sur le principe d'obtention de couches ultrafines de nanoparticules d'oxydes, où  
15 l'épaisseur desdites couches est limitée par l'incorporation dans le bain d'additifs chimiques antagonistes à la réaction de dépôt, qui sont appelés de ce fait "affineurs" par la Demanderesse.

[0049] Le phénomène de précipitation lors du dépôt  
20 et la stabilité du bain procèdent des mêmes principes chimiques. En effet, la précipitation par trempe est une compétition entre deux mécanismes opposés. On a, d'un part, la force qui permet la stabilité de la solution et donc la rupture des liaisons entre nanoparticules et d'autre part  
25 celle qui permet la précipitation.

[0050] Pour contrôler au mieux ces phénomènes, des composés comprenant certains éléments chimiques bien particuliers sont introduits dans la solution.

[0051] Le rôle de ces composés est de catalyser la  
30 dissolution de la couche ultra-mince et donc de lutter contre la précipitation massive et chaotique, c'est-à-dire éliminer le réseau de nervures en surface de l'oxyde par exemple. Ces composés sont appelés par la Demanderesse "affineurs" parce qu'ils permettent de diminuer le poids de

la couche du dépôt. Ils sont en quelque sorte, d'un point de vue chimique, des "poisons" pour la réaction de dépôt.

[0052] La découverte de ces composés antagonistes pour la réaction permet d'envisager des qualités de dépôt  
5 équivalentes ou meilleures que celles obtenues par des traitements conventionnels à froids.

[0053] Ils peuvent permettre, dans une gamme de température de bande très large d'obtenir une épaisseur de dépôt de nanoparticules homogène (voir figure 3) et donc un  
10 contrôle performant du poids de couche du dépôt. Il est aussi intéressant de constater que l'addition de ces espèces chimiques permet un dépôt à des températures plus basses, éventuellement descendant jusqu'à 120°C.

[0054] Ils peuvent aussi permettre selon leur  
15 concentration dans le bain d'obtenir des couches d'épaisseur ultrafine pour toute concentration en nanoparticules.

[0055] Ce type de composé doit être soluble dans le solvant dans les gammes de pH des solutions colloïdales  
20 envisagées et ne pas provoquer une déstabilisation de la suspension. En outre, grâce à leur capacité à rompre les liaisons inter-nanoparticules, ils peuvent augmenter le domaine de stabilité des solutions colloïdales, soit en température, soit en pH ou les deux.

25 [0056] Pour être performant, il faut que l'efficacité de ces composés augmente avec la température.

[0057] Selon la présente invention, ce sont des espèces minérales ou organiques qui sont associées à un ou plusieurs types de nanoparticules. Ainsi, un affineur pour  
30 la silice n'est pas forcément adapté à l'oxyde de zirconium.

[0058] Pour le dépôt de nanoparticules de silice, les espèces les plus efficaces sont principalement, le catéchol, les acides fluorhydrique et borique ou les

borates, les carbonates et hydrogénocarbonates de sodium et de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les amines solubles dans l'eau.

[0059] Pour les oxydes stanneux et stanniques, on utilisera avantageusement les borates, les carbonates et hydrogénocarbonates de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les amines solubles dans l'eau.

[0060] Enfin, pour les oxydes de cérium et de zirconium, les acides fluorhydrique, borique ou carboxyliques comme les acides formique, acétique, ascorbique et citrique seront avantageusement utilisés.

[0033] Une fois le dépôt réalisé, le surplus de nanoparticules non agglomérées sous l'effet des affineurs et les affineurs résiduels eux-mêmes peuvent être rapidement éliminés par un rinçage.

[0034] Il est aussi intéressant de souligner que pour rester dans une logique de respect de l'environnement, les composés utilisés ne sont pas cancérigènes.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement comme une bande métallique en acier, le revêtement formé étant un film ultrafin d'épaisseur comprise entre 10 à 100 nm, déposé sur le substrat :
- à partir d'une solution contenant des nanoparticules d'oxydes,
  - dans des conditions de pH contrôlé,
  - ledit substrat étant à une température supérieure à 120°C,
  - la durée totale du dépôt étant inférieure à 5 secondes, et de préférence inférieure à 1 seconde,
- caractérisé en ce qu'au moins un additif chimique, appelé affineur, est incorporé dans ladite solution, ledit affineur ayant, mutatis mutandis, un effet antagoniste par rapport à la formation dudit revêtement.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat à revêtir est soit un métal nu, de préférence l'acier, l'acier inoxydable (ou inox), l'aluminium, le zinc ou le cuivre, soit un premier métal revêtu d'un second métal, de préférence une bande d'acier recouverte d'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou d'un alliage d'au moins deux de ces métaux.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les nanoparticules comprennent des oxydes, de préférence  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ , ou des mélanges de ces oxydes, sont hydrophiles et/ou hydrophobes, ont une taille comprise entre 1 et 100 nm et se trouvent dans la solution à une teneur comprise entre 0,1 et 10 %, et de préférence entre 0,1 et 1%.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la

concentration en affineur est comprise entre 1 et 20 g par litre (g/L) de solution, de préférence entre 5 et 10 g/L.

5 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'affineur utilisé pour un dépôt de nanoparticules de silice est sélectionné dans le groupe de composés constitué par le catéchol et ses dérivés, les acides fluorhydrique et borique, les borates, les carbonates et hydrogénocarbonates de sodium et de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les amines solubles  
10 dans l'eau.

6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'affineur utilisé pour un dépôt de nanoparticules d'oxyde stanneux ou stannique est sélectionné dans le groupe de composés constitué par les  
15 borates, les carbonates et hydrogénocarbonates de potassium, l'hydroxyde d'ammonium et les amines solubles dans l'eau.

7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'affineur utilisé pour un dépôt de  
20 nanoparticules d'oxydes de cérium et zirconium est sélectionné dans le groupe de composés constitué par les acides fluorhydrique, borique et carboxyliques.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'affineur utilisé pour un dépôt de  
25 nanoparticules d'oxydes de cérium et zirconium est sélectionné dans le groupe de composés constitué par les acides formique, acétique, ascorbique et citrique.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le pH de la solution est  
30 adapté de façon à permettre le décapage d'oxydes superficiels sur le substrat métallique lors de son contact avec la solution, à conférer aux particules une charge électrique maximale pour éviter tout agglomérat dans la

solution et à rendre les particules les plus réactives possible sans déstabiliser la solution.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le pH des solutions à base de nanoparticules de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ou  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  est basique et de préférence compris entre 9 et 13.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le pH des solutions à base de nanoparticules de  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  est acide et de préférence compris entre 1 et 5.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11, caractérisé en ce que le pH des solutions à base de mélange de nanoparticules est adapté pour que la solution soit stable dans le temps.

13. Procédé selon les revendications 9, caractérisé en ce que, dans le cas d'une couche superficielle du substrat contenant une composante de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH est basique.

14. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que, dans le cas d'une couche superficielle du substrat contenant une composante de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution est acide.

15. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par immersion de durée contrôlée du substrat dans un bac de trempe contenant la solution.

16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par projection de la solution sur le substrat au moyen d'un gicleur, c'est-à-dire un dispositif, assisté ou non, à gaz sous pression, qui projette des gouttelettes de la solution.



17. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par dépôt de la solution sur le substrat au moyen d'un rouleau.

18. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la solution qui vient en contact avec la bande est maintenue à une température inférieure à 100°C et de préférence inférieure à 80°C.

19. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 125°C et inférieure à 250°C.

20. Procédé suivant la revendication 19, caractérisé en ce que, lorsque le substrat possède déjà un revêtement métallique avant le traitement, la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 125°C et inférieure de 30 à 100°C à la température de fusion du métal de revêtement.

21. Procédé suivant la revendication 20, caractérisé en ce que, lorsque le substrat possède un revêtement métallique effectué par trempage, comme par galvanisation au trempé, le dépôt est effectué juste après le dépôt du revêtement métallique, avant que le substrat ne refroidisse.

22. Procédé suivant la revendication 21, caractérisé en ce que, dans le cas d'un substrat sujet à une oxydation trop importante pour que celle-ci soit éliminée pendant le dépôt, on protège le substrat de contacts importants avec l'air grâce à un gaz neutre comme l'azote ou l'argon.

23. Procédé suivant la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que le dépôt est limité dans le temps en faisant varier la hauteur d'immersion dans le cas d'un dépôt dans une solution ou la longueur arrosée dans le cas d'une projection de la solution par des gicleurs.

24. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution est une solution aqueuse ou comprend tout autre solvant capable de disperser efficacement lesdites nanoparticules.

5 25. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution de nanoparticules des agents pour l'amélioration de la résistance à la corrosion et/ou l'adhérence avec le substrat ou la peinture, et/ou pour favoriser le glissement  
10 lors du formage.

26. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le substrat revêtu peut être rincé après post-traitement au moyen d'eau ou d'une solution à base de silanes organiques ou d'acide carboxylique  
15 contenant une fonction susceptible de former une liaison forte avec l'organique.

27. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens :  
- de mesure et de régulation du pH en continu,  
20 - pour assurer le renouvellement de la solution et l'élimination des produits excédentaires de la réaction,  
- pour assurer le mélange homogène du bain, en vue d'éviter des turbulences à sa surface.

28. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'on contrôle la température de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le bain, la concentration en nanoparticules dans le bain et le pH du bain.

29. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'on contrôle la température de la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution projetée, le débit de projection et le pH.

30. Installation pour le revêtement d'une bande d'acier, comprenant un dispositif pour l'obtention d'une deuxième couche de revêtement sur une première couche de revêtement obtenue par trempage à chaud ou par projection de jets, par mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite installation est située après des éléments assurant les opérations d'essorage et de solidification de la première couche de revêtement, ladite deuxième couche de revêtement étant réalisée dans cette installation à une température inférieure d'au moins 100°C à la température de solidification de la première couche de revêtement.

31. Produit métallurgique plat ou long, de préférence bande, fil, profilé ou tube, revêtu d'une couche protectrice ultrafine au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisé en ce que ladite couche protectrice comprend des nanoparticules d'oxyde ou de mélange de ces oxydes, de préférence  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  et présente une épaisseur inférieure à 100 nm.

32. Produit métallurgique de type bande revêtue, selon la revendication 31, dont l'épaisseur, éventuellement celle de départ avant réalisation d'un profilé ou un tube, est comprise entre 0,15 et 5 mm.

1/1

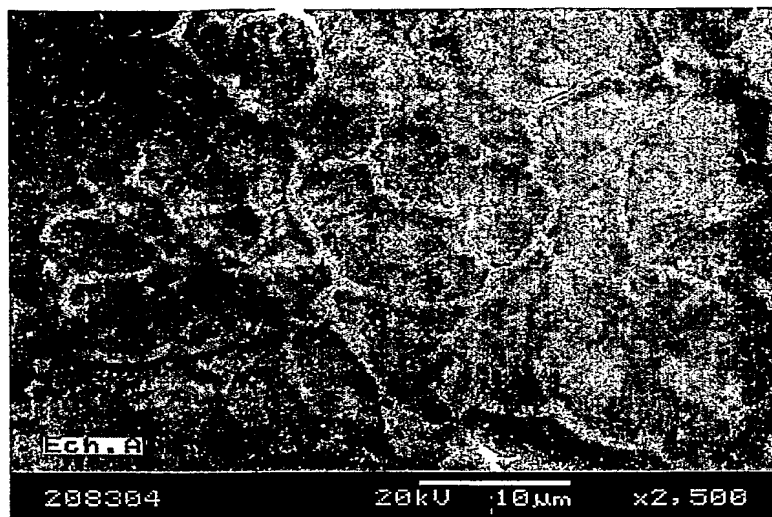


FIG. 1

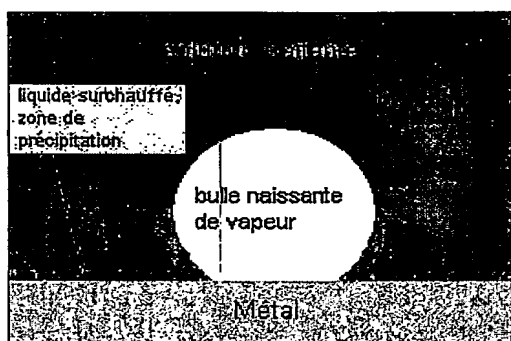


FIG. 2.a

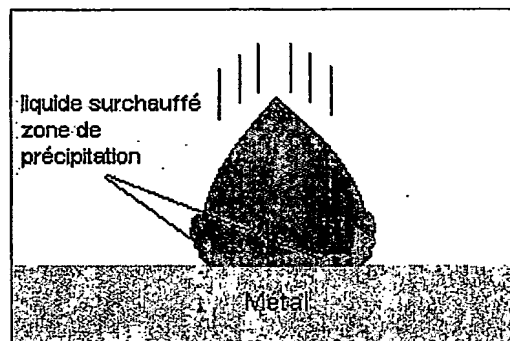


FIG. 2.b

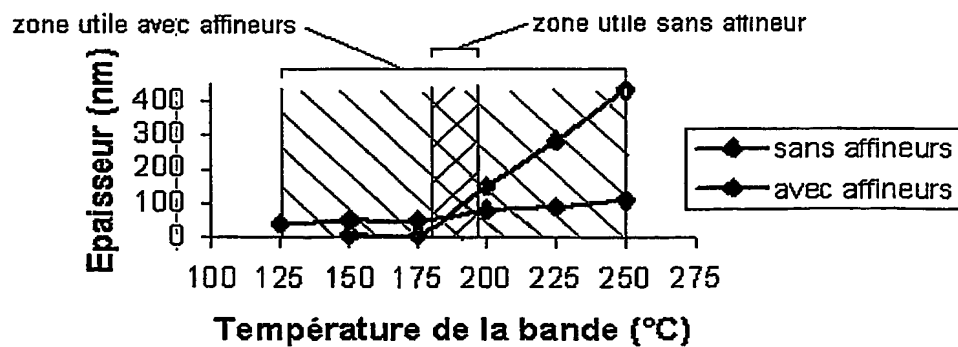


FIG. 3

BEST AVAILABLE COPY